

JP9194598

Publication Title:

GRANULATION OF HIGH WATER ABSORBING RESIN

Abstract:

Abstract of JP 9194598

(A) PROBLEM TO BE SOLVED: To granulate the subject resin excellent in water absorbing force under load, useful as a sanitary article, a water retaining agent for soil, by reacting a high water absorbing resin with a cross-linking agent in the presence of water-insoluble inorganic powder and water and adding water during rise in temperature and the cross-linking reaction.; SOLUTION: A reactor is charged with acrylic acid, is neutralized by dripping a solution, obtained by dissolving sodium hydroxide in water, with stirring under cooling and oxygen in the system is replaced with bubbling nitrogen. 1% aqueous solution of ammonium persulfate and 0.5% aqueous solution of N,N'-methylenebisacrylamide are added to the system, polymerization is carried out at 60 deg.C for 1 hour and contents are taken out from the reactor, cut into small pieces, dried at 100 deg.C for 2 hours and then ground by a grinder to give the objective high water absorbing resin.; Then the high water absorbing resin is cross-linked by adding a cross-linking agent (e.g. ethylene glycol dimethacrylate, etc.), water-insoluble inorganic powder (e.g. talc) and water and further adding water during rise in temperature and the cross-linking reaction to give the objective high water absorption resin.

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-194598

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 3/12	C E Y		C 0 8 J 3/12	C E Y Z
3/24	C E Y		3/24	C E Y Z
// C 0 8 L 33:00				

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全6頁)

(21)出願番号 特願平8-26189	(71)出願人 000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(22)出願日 平成8年(1996)1月18日	(72)発明者 青山 弘志 岐阜県大垣市神田町2丁目35番地 日本合 成化学工業株式会社大垣工場内
	(74)代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外2名)

(54)【発明の名称】 高吸水性樹脂の造粒法

(57)【要約】

【課題】 本発明は吸水能に優れしかも荷重下での吸水力に優れ、高吸水性樹脂の造粒法を提供することを目的とする。

【解決手段】 高吸水性樹脂を架橋剤、水不溶性無機質粉末、水の共存下に架橋反応させて造粒を行うに当たり、昇温時及び／又は架橋反応中に更に水を添加し、高吸水性樹脂の造粒体を得る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高吸水性樹脂を架橋剤、水不溶性無機質粉末、水の共存下に架橋反応させて造粒を行うに当たり、昇温時及び／又は架橋反応中に更に水を添加することを特徴とする高吸水性樹脂の造粒法。

【請求項2】 水不溶性無機質粉末を水分散液として共存させることを特徴とする請求項1記載の高吸水性樹脂の造粒法。

【請求項3】 架橋反応中に更に添加する水を分割添加することを特徴とする請求項1又は2記載の高吸水性樹脂の造粒法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は、高吸水性樹脂の造粒法に関し、更に詳しくは、吸水能及び荷重下での吸水力に優れた高吸水性樹脂の造粒法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 高吸水性樹脂は、生理用品において、体液を吸収し漏洩を防止する体液吸収剤として有用であり、そのほか、土壤の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、結露防止剤、乾燥剤、調湿剤などの用途に使用されている。しかし、これらの高吸水性樹脂は、吸水時に粒子間が膠着し、均一な吸水が阻害され吸水性樹脂全体に水が拡散せずに吸水能が低下するものや、衛生材料用途で重視される荷重下での吸水力が低いという欠点を有しているものがある。

【0003】 これらの欠点の改良技術として、高吸水性樹脂に多価アルコールやそのオキシアルキレンエーテルを添加する方法（特開昭58-183754号公報）、高吸水性樹脂に、無機質粉末の存在下で架橋剤及び水を吸収せしめて架橋させる方法（特開昭60-163956号公報）、高吸水性樹脂にショ糖脂肪酸エステルを添加し、水の存在下に架橋剤を用いて、架橋させる方法（特開平3-28203号公報）、高吸水性樹脂に水及び無機質粉末の存在下、親水性不活性溶剤中で架橋剤を用いて架橋させる方法（特開昭60-147475号公報）、界面活性剤の存在下で疎水性有機溶剤に分散させた架橋剤を疎水性有機溶剤に高吸水性樹脂を分散させた懸濁液に添加する方法（特開平1-207327号公報）、予め界面活性剤の存在下で、有機溶剤の含有率、含水率を規定した高吸水性樹脂と無機粉末とを混合し、次いで乾燥する方法（特開平2-284927号公報）、含水率を規定し、架橋反応時に水を更に添加し、架橋反応を続ける方法（特開平3-195705号公報）、高吸水性樹脂に、水及び界面活性剤の存在下、不活性溶媒中で粉末状無機質を加えた後、水及び不活性溶媒を留去する方法（特公平6-43500号公報）が知られている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開昭

58-183754号公報開示技術では荷重下での吸水力の低下は避けることができず、又特開昭60-63956号公報、特開平3-28203号公報及び特開昭60-147475号公報開示技術においては、多量の水の存在下で架橋を行っているため、高吸水性樹脂が該水の一部を吸水して、架橋剤の添加効果が十分得られず、その結果荷重下での吸水力の低下という欠点を有し、更に特開平1-207327号公報、特開平2-284927号公報、特開平3-195705号公報、特公平6-43500号公報開示技術でも荷重下での吸水性の十分な向上効果は得られず、吸水能が大きくかつ荷重下での吸水力に優れた高吸水性樹脂の造粒法が望まれているのである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、高吸水性樹脂を架橋剤、水不溶性無機質粉末、水の共存下に架橋反応させて造粒を行うに当たり、昇温時及び／又は架橋反応中に更に水を添加することにより吸水能が大きく、かつ荷重下においても良好な吸水性を有する事を見いだし、本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の実施の形態】 以下に本発明を詳細に記述する。本発明の対象となる高吸水性樹脂としては、分子内においてカルボキシレート基を有するものであれば特定されないが、具体的にはカルボキシレート基を有すると共に、水中において多量の水を吸収して膨潤しヒドロゲルを形成する樹脂である。ここでカルボキシレート基とはカルボキシル基またはカルボン酸塩基のことを言う。このような樹脂としては種々のものが知られており、例えば、デンプンーアクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、デンプンーアクリル酸グラフト重合体の中和物、アクリル酸エステルー酢酸ビニル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物、架橋ポリビニルアルコール変性物、自己架橋型ポリアクリル酸中和物、ポリアクリル酸塩架橋体、架橋イソブチレンー無水マレイン酸共重合体の中和物等を挙げることができ、これらに限定されるものではないが、中でもポリアクリル酸塩架橋体、架橋ポリビニルアルコール変性物からなる高吸水性樹脂が重要である。

【0007】 該ポリアクリル酸塩架橋体からなる高吸水性樹脂は通常、（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸水溶性塩の混合物からなるモノマーを重合することにより得られる。水溶性塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。（メタ）アクリル酸及び（メタ）アクリル酸水溶性塩との混合割合はモル比で10/90～50/50の範囲から選択することが望ましい。この範囲から外れると、得られる高吸水性樹脂の吸収特性が低下するようになる。（メタ）ア

クリル酸及び(メタ)アクリル酸水溶性塩の混合物は、通常(メタ)アクリル酸を水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニアなどのアルカリで部分的に中和することより得られる。これらのモノマーと共に、他のビニルモノマー、例えば(メタ)アクリル酸エステル、不飽和スルホン酸またはその塩、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリロニトリル、ビニルエステル、ビニルエーテルなどを少量併用することも出来る。

【0008】重合を実施するに当たっては、公知の任意の方法が採用でき、水溶液重合(静置重合)、乳化重合(逆相乳化重合)、懸濁重合(逆相懸濁重合)等がいずれも可能であるが、好ましくは、逆相懸濁重合、あるいは静置重合である。以下かかる重合方法について、更に具体的に説明する。逆相懸濁重合を行うに際しては、水に溶解しない有機溶剤中に(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸水溶性塩、望ましくは多官能性ビニルモノマー等の架橋剤を含む水溶液を分散させてラジカル重合開始剤の存在下で重合を行う。その際、公知の分散安定剤や界面活性剤を共存させて重合の安定性をはかることも可能である。有機溶剤としては、シクロヘキサン、シクロペタン等の脂環式炭化水素、n-ペタン、n-ヘキサン、n-ヘプタン、リグロイン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が例示される。溶媒の融点、沸点、価格、工業的入手の容易さから判断するとn-ヘプタンやシクロヘキサンが最も実用的である。重合温度は50~90℃、重合時間は0.5~5時間が適当である。重合終了後は常法に従って、生成粒子を沪別し、洗浄、乾燥することにより高吸水性樹脂が得られる。

【0009】次に静置重合を実施するには、水、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸水溶性塩及びラジカル重合開始剤を均一に混合し、以後攪拌や混練を全く伴わない状態で重合を行い、得られる固体物を粉碎、乾燥するのである。工業的には上記の均一混合液をバケットコンベヤの中に入れたり、両端に堰を設けたベルト上に供給したり、チューブ内に供給したり、あるいは任意の形状を有する容器中に仕込んで40~100℃程度の温度で0.03~5時間混練した後、混合を受けない状態を保ちつつ重合を進行させる。所定の重合率に達した樹脂固体物をペレット程度の大きさあるいはそれ以下の粒径にまで裁断、粉碎し乾燥する。この一連の操作は連続的に行うのが望ましい。

【0010】前述したごとき重合法を実施するにあたって、使用される重合開始剤としてはアゾビスイソブチロニトリルのようなアゾニトリル；テープチルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のアルキルパーオキシド；ジ-テープチルパーオキシド等のジアルキルパーオキサイド；アセチルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のアミルパーオキシド；テープチルパーオキシ

アセテート、テープチルパーオキシソブチレート、テープチルパーオキシビラート等のパーオキシエステル；メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサンパーオキシド等のケトンパーオキシド、過酸化水素水、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、セリウム塩等が挙げられる。かかる開始剤の添加量は(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸水溶性塩の総量に対して200~5000ppm程度が用いられる。

【0011】又、逆相懸濁重合時には、好ましくは界面活性剤を添加して系を安定に保つことが実用的であり、かかる活性剤としてはポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアシルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、オキシエチレンオキシプロピレンブロック共重合体、ショ糖脂肪酸エステル、高級アルコール硫酸エ斯特爾塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩あるいはポリオキシエチレンサルフェート等のノニオン系界面活性剤、又はアニオン系界面活性剤が単独あるいは併用して用いられる。更に吸水性能を高度に発揮させる為に、通常は重合時に水溶性の架橋剤(カルボキシレート基と反応しうる官能基を2個以上有する架橋剤とは異なる)が併用される。

【0012】該水溶性の架橋剤は(メタ)アクリル酸及び(メタ)アクリル酸水溶性塩の総量に対して10~2000ppm、好ましくは、50~1000ppm用いられ、かかる水溶性の架橋剤の例示としては、N,N'-メチンビス(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリン(メタ)アクリレート、(メタ)アクリル酸多価金属塩、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、グリシジル(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリ(ジ)グリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリジルエーテル等が挙げられる。

【0013】又、架橋ポリビニルアルコール変性物からなる高吸水性樹脂はマレイン酸モノエステルの含量が0.2~1.5モル%でかつケン化度が70~100モル%の酢酸ビニル-マレイン酸モノエステル共重合体ケン化物に含水状態で0.1~50Mradsの電子線又は放射線を照射するか、または100℃以上で熱処理することにより得られる。

【0014】本発明で使用される架橋剤としては、本発明により改質される高吸水性樹脂中に存在するカルボキシレート基、好ましくはこれ以外に水酸基、スルホン基、アミノ基などと反応し得る官能基を2個以上有する

架橋剤であり、このようなものであれば特に限定されることなく使用することができる。前記架橋剤としては、例えばジグリシジルエーテル系化合物、ハロエポキシ系化合物、アルデヒド系化合物、イソシアネート系化合物などが挙げられる。これらのうちでは、例えば(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテルなどのジグリシジルエーテル系化合物が適しており、これらの中でも、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルが高吸水性樹脂中のカルボキシレート基との反応性から最も適する。

【0015】前記ハロエポキシ系化合物の具体例としてはエピクロルヒドリン、エピブロモヒドリン、 α -メチルエポクロルヒドリンなど、アルデヒド系化合物としては、グルタルアルデヒド、グリオキザールなど、イソシアネート系化合物としては2,4-トリレンイジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどが挙げられる。架橋剤の使用量としては、水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して0.001~1重量部であることが好ましく、より好ましくは0.005~0.1重量部である。架橋剤の使用量が0.001重量部未満では、添加効果が小さく、また1重量部を越える添加では、過度の架橋がなされ、吸水量が著しく低下してしまうので好ましくない。

【0016】本発明で用いられる水不溶性無機質粉末としては、二酸化ケイ素、酸化アルミニウム、二酸化チタン、タルク、ベントナイト、ゼオライト、その他金属酸化物が挙げられるが、好ましくは二酸化ケイ素が用いられる。又これらの水不溶性無機質粉末は、高吸水性樹脂表面に吸着されるような微粒子であるほうが良く、好ましい粒子径は、200 μm 以下、特に好ましくは、100 μm 以下である。粒子径が200 μm を越えると高吸水性樹脂表面に吸着されない遊離の水不溶性無機質粉末が増えたため、好ましくない。水不溶性無機質粉末の比表面積として好ましくは30 m^2/g 以上であり、更に好ましくは100 m^2/g 以上である。比表面積が30 m^2/g 未満の場合高吸水性樹脂表面への吸着が悪く、造粒改善効果が少なく好ましくない。水不溶性無機質粉末の使用量は水を含まない高吸水性樹脂100重量部に対して0.005~2重量部であることが好ましく、特に好ましくは0.05~1重量部である。水不溶性無機質粉末の使用量が0.005重量部未満の場合は、十分な造粒改善効果が得られず、2重量部を越えると遊離の水不溶性無機質粉末が増えたため好ましくない。

【0017】次に本発明の高吸水性樹脂の造粒法について具体的に説明する。本発明は高吸水性樹脂を架橋剤、水不溶性無機質粉末、水の共存下に架橋反応させて造粒を行うに当たり、昇温時及び/又は架橋反応中に更に水を添加することを特徴とするもので、高吸水性樹脂、架橋剤、水不溶性無機質粉末の添加順序については特に制

限されず、どの順序で添加しても、又一括で添加してもよいが、その混合性の点から高吸水性樹脂に架橋剤を添加した後、水不溶性無機粉末を添加すると好ましく、かかる方法について以下より具体的に説明する。

【0018】使用される高吸水性樹脂は乾燥した状態で用いてもよいが、好ましくは含水状態で使用する。含水率として好ましくは、3~50重量%である。含水率が3重量%未満では、架橋が効率的に行われにくく、また50重量%を越えると、高吸水性樹脂が凝集を起こし、塊となって、均一な架橋を行いくらい。含水率として更に好ましくは、18~35重量%である。該含水率の高吸水性樹脂を得る方法としては、高吸水性樹脂に水を添加する方法あるいは高吸水性樹脂の製造時に含水させる方法等が挙げられ、高吸水性樹脂に水を添加する方法としては、高吸水性樹脂に出来るだけ均一に添加される方法であれば特に制限されず、具体的には、噴霧やスチーミングで添加しても良いし、高吸水性樹脂を含む有機溶媒中に、水を分散させた有機溶媒を添加してもよい。

又、高吸水性樹脂の製造時に含水させて、水を均一に含む高吸水性樹脂を得る方法として、好ましくは逆相懸濁重合で得られた水を含む高吸水性樹脂粉末を共沸脱水で水を留去することにより、上記水分範囲に調整する方法がある。高吸水性樹脂に含水されている水の量は本発明の造粒の際に必要とされる水の量に含まれることはいうまでもない。

【0019】上記の高吸水性樹脂に架橋剤を添加するのであるが、架橋剤を均一に添加するのが好ましいので、架橋剤含有の有機溶剤液を高吸水性樹脂に添加し、均一に混合攪拌した後、有機溶剤を留去して、架橋剤を均一に添加するのが好ましい。該溶剤中の架橋剤の含有量は高吸水性樹脂100重量部に対して20~100重量部が好ましい。有機溶剤の留去は架橋反応を抑制するため減圧、低温下で行う事が望ましく、その減圧条件は150~250 torr、温度は20~50°Cの範囲から好適に選択される。

【0020】次に水不溶性無機質粉末を添加するのであるが、該添加は直接行っても良いが、該粉末の分散性を考慮すれば、予め水中で均一に分散させた後、添加するのが好ましい。水不溶性無機質粉末を水分散液として添加する場合は、水不溶性無機質粉末100重量部に対して水を100~5000重量部加えるのが好ましく、更に好ましくは水を1000~3000重量部加えるのが好ましい。水が100重量部未満では水分散液が取り扱いにくくなり、5000重量部を越えると添加水量が過多となり好ましくない。

【0021】上記の水不溶性無機質粉末の分散液あるいは高吸水性樹脂、架橋剤、水不溶性無機質粉末(の水分散液)、水を混合する装置としては、周知の混合装置が制限なく使用できるが、好適に使用できる混合装置としては、例えば高速回転バドル型混合機、双腕型ニーダ

一、円錐型スクリュー混合機等を挙げることができる。

【0022】次に温度を上げて、架橋反応を開始させて造粒を行うのであるが、反応温度としては50～100°Cが好ましく、更に好ましくは60～80°Cで、反応時間としては20～240分が好ましく、更に好ましくは30～120分である。本発明では上述したようにかかる架橋反応に供される時の昇温時及び又は昇温後の架橋反応時に水を添加することを特徴とするもので、昇温時に添加する場合は、反応温度70°C以下の添加が好ましく、更に好ましくは60°C以下で水を全量あるいは分割添加する。分割添加の場合好ましくは水を2回に分けて添加する。その場合の配分は1回目／2回目を20～80重量%／80～20重量%とする。

【0023】架橋剤の残存量が配合量の25～80重量%になった時点まで高吸水性樹脂100重量部に対して5～20重量部の水を一括又は何回かに分割して添加する。好ましくは水を2回に分けて添加する。その場合の配分は1回目／2回目を20～80重量%／80～20重量%とする。

【0024】かかる方法により得られた高吸水性樹脂は吸収能が高く、しかも荷重下での吸水性能も優れたもので、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生用材、土壤の保水剤、種子コーティング剤、止水剤、増粘剤、結露防止剤、乾燥剤、調湿剤等に広く利用することが出来る。

【0025】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中、「部」、「%」とあるのは、特に断りのない限り重量基準である。また高吸水性樹脂の評価は以下の要領で行った。

【0026】実施例1

攪拌器、還流冷却器および窒素ガス導入管を付けた51セパラブルフラスコにアクリル酸400gを仕込んだ後、水530gに純度95%の水酸化ナトリウム179gを溶解した溶液を攪拌、冷却下に滴下して中和した。窒素バブリングを30分行い、系内の酸素を置換した。ついで、あらかじめ窒素バブリングを行った1%過硫酸アンモニウム水溶液4gと0.5%N,N'-メチレンビスアクリルアミド水溶液2gを添加し、十分混合を行った後、攪拌を停止した。フラスコの60°Cの温浴に浸し、無攪拌下で重合を開始させたところ、10分後に最高80°Cに達した後、内温は60°Cに戻った。更にこの温度に1時間保持してから、室温まで冷却し重合を停止した。フラスコから内容物を取り出して小片に裁断し、100°Cで2時間乾燥した後、粉碎機で粉碎しふるい分けで粒子径350～74μmの高吸水性樹脂520gを得た。該高吸水性樹脂190g（含水率22.5%）、架橋剤として該高吸水性樹脂に対して300ppmの二官能脂環式エポキシ化合物（商品名「デナコールEX-314」、長瀬化成工業（株）製）と76gのシクロヘキサンを11容の双腕型ニーダーに仕込み、攪拌下にシ

クロヘキサン76gを210torr、45°Cで留去した後、60分間混合した。その後、水14.7g（高吸水性樹脂に対して10%）と0.80g（0.5重量%）の水不溶性無機質粉末をスターラーを用いて攪拌した後、分散液として添加し昇温することにより、架橋反応を開始した。反応開始後、15分で60°Cとなった。架橋反応開始40分後、架橋剤の残存量が配合量の52重量%となった時点で水10.3g（高吸水性樹脂に対して7%）を添加した。更にその40分後、架橋剤の残存量が配合量の22重量%となった時点で水10.3g（高吸水性樹脂に対して7%）を添加した。大気圧下ニーダー内で攪拌しながら、80°C、1時間の乾燥を行い、次いで、静置乾燥を110°Cで3時間行い、含水率5%の高吸水性樹脂の造粒体約160gを得た。得られた高吸水性樹脂の造粒体の吸水能、荷重下での吸水力を測定した。

【0027】（吸水能）500mlのビーカに高吸水性樹脂の造粒体0.2g（乾燥状態）を入れ、生理食塩水（0.9%塩化ナトリウム水溶液）60g又は純水200gを加えてガラス棒で軽く攪拌してから1時間室温に放置し、325メッシュの金網で沪過を行い、沪過後のゲルの重量を測定して、次式により吸水能を求めた。
吸水能（g/g）＝〔沪過後のゲル重量（g）－0.2（g）〕/0.2（g）

【0028】（荷重下での吸水力）枝管にコックを付けた50ml容量の枝付ビュレットと内径5.5mmのガラスフィルター付ロートを内径6mmのチューブで接続し、ガラスフィルター上面とビュレットの枝管中心位置が同一の高さになる様に並べて、放置した。ビュレット中を人工尿で満たし、ビュレット上部をゴム栓で密栓した。ガラスフィルター付ロートのガラスフィルター上に不織布を介して、高吸水性樹脂の造粒体0.25gを入れ、その上に底面の直径が5.4mmの円筒状重量4.53gのおもりを置き、ガラスフィルター上の高吸水性樹脂に20g/cm²の荷重が加わる様にした。一方該ガラスフィルター付ロートの先端にチューブ（6mm）を付け、該チューブの他端に50ml容量の枝付きビュレットをガラスフィルター上面とビュレットの枝管中心位置が同一高さになる様に垂直に置き、人工尿を入れた。この状態で60分放置し、高吸水性樹脂の吸水量（ml/g）を測定した。結果は表1に示した。

【0029】実施例2

実施例1と同様にして製造した高吸水性樹脂に架橋剤とシクロヘキサンを11容の双腕型ニーダーに仕込み、シクロヘキサンを留去した後、混合し、その後、水2.8g（高吸水性樹脂に対して2%）と0.16g（0.1重量%）の水不溶性無機質粉末を実施例1と同様に攪拌した後分散液として添加し昇温することにより、架橋反応を開始した。反応開始後、15分で60°Cとなった。架橋反応開始40分後、架橋剤の残存量が配合量の4.8

重量%となった時点で水10.3g（高吸水性樹脂に対して7%）を添加した。更にその40分後、架橋剤の残存量が配合量の30重量%となった時点で水10.3g（高吸水性樹脂に対して7%）を添加した。大気圧下ニーダー内で攪拌しながら、80℃、1時間の乾燥を行い、次いで、静置乾燥を110℃で3時間行い、含水率5%の高吸水性樹脂の造粒体約160gを得た。得られた高吸水性樹脂の造粒体の吸水能、荷重下での吸水力を実施例1と同様に測定した。

【0030】実施例3

実施例1と同様にして製造した高吸水性樹脂に架橋剤として該高吸水性樹脂に対して300ppmの二官能エポキシ化合物（商品名「デナコールEX-314」、長瀬化成工業（株）製）とシクロヘキサンを11容量の双腕型ニーダーに仕込み、シクロヘキサンを留去した後、混合し、その後、水14.7g（高吸水性樹脂に対して10%）と0.8g（0.5重量%）の水不溶性無機質粉末を実施例1と同様に攪拌した後分散液として添加し昇温することにより、架橋反応を開始した。反応開始後、15分で60℃となった。架橋反応開始40分後、架橋剤の残存量が配合量の60重量%となった時点で水10.3g（高吸水性樹脂に対して7%）を添加した。更にその40分後、架橋剤の残存量が配合量の35重量%になった時点で水10.3g（高吸水性樹脂に対して7%）を添加した。大気圧下ニーダー内で攪拌しながら、80℃、1時間の乾燥を行い、次いで、静置乾燥を110℃で3時間行い、含水率5%の高吸水性樹脂の造粒体約160gを得た。得られた高吸水性樹脂の造粒体の吸水能、荷重下での吸水力を実施例1と同様に測定した。

【0031】実施例4

実施例1で水不溶性無機質粉末を加える際に、同量の水不溶性無機質粉末を加えてから、同量の水を加えた以外は実施例1と同様に実施し、含水率5%の高吸水性樹脂の造粒体約160gを得た。得られた高吸水性樹脂の造粒体の吸水能、荷重下での吸水力を実施例1と同様に測定した。

【0032】実施例5

実施例1で、架橋反応開始後10分後（昇温中）に水を20.6g一括に加え、その後水の添加は行わない以外は実施例1と同様に実施し、含水率5%の高吸水性樹脂の造粒体約160gを得た。得られた高吸水性樹脂の造粒体の吸水能、荷重下での吸水力を実施例1と同様に測

定した。

【0033】比較例1

実施例1において架橋剤を用いない以外は同様に実施し、含水率5%の高吸水性樹脂の造粒体約160gを得た。得られた高吸水性樹脂の造粒体の吸水能、荷重下での吸水力を実施例1と同様に測定した。

【0034】比較例2

実施例1において、水不溶性無機質粉末の水分散液を用いない以外は同様に実施し、架橋反応開始40分後、架橋剤の残存量が配合量の53重量%となった時点で水10.3g（高吸水性樹脂に対して7%）を添加した。更にその40分後、架橋剤の残存量が配合量の28重量%になった時点で水10.3g（高吸水性樹脂に対して7%）を添加した。含水率5%の高吸水性樹脂の造粒体約160gを得た。得られた高吸水性樹脂の造粒体の吸水能、荷重下での吸水力を実施例1と同様に測定した。

【0035】比較例3

実施例1において、高吸水性樹脂として231g（含水率36.5%）をもちいて、架橋反応時においておこなわれる2回の加水を省略した以外は同様に実施し、含水率5%の高吸水性樹脂の造粒体約160gを得た。得られた高吸水性樹脂の造粒体の吸水能、荷重下での吸水力を実施例1と同様に測定した。

【0036】

【表1】

	吸水能 (g/g)	荷重下での吸水力 (ml g/g)
実施例1	5.6	2.8
実施例2	6.2	3.2
実施例3	5.8	3.0
実施例4	5.5	2.8
実施例5	5.3	2.6
比較例1	8.5	7
比較例2	5.7	2.2
比較例3	4.6	1.8

【0037】

【発明の効果】本発明では、高吸水性樹脂を架橋剤、水不溶性無機質粉末、水の共存下に架橋反応させて造粒を行うに当たり、昇温時及び／又は架橋反応中に更に水を添加するので、吸水能に優れ、荷重下での吸水力に優れた高吸水性樹脂の造粒体を製造することが出来る。